

⑫ 公開特許公報(A)

平3-41126

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 J 5/00
B 29 C 67/00
B 44 C 3/04
C 08 F 2/46
G 03 F 7/26

識別記号

CEY

MDH

庁内整理番号

8517-4F
8115-4F
2119-3B
8215-4J
7124-2H※

⑭ 公開 平成3年(1991)2月21日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全12頁)

⑮ 発明の名称 分離した相により厚みを自己規制する光硬化性組成物を利用する立体像形成方法

⑯ 特 願 平2-103202

⑰ 出 願 平2(1990)4月20日

優先権主張 ⑱ 1989年4月21日 ⑲ 米国(US) ⑳ 341,611

㉑ 発 明 者 マリオ・グロツサ ドイツ連邦共和国 6072 ドライアイヒ、ガイスペルク 21

㉒ 出 願 人 イー・アイ・デュボン アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン、マーケット
ン・ド・ネモアース・ ストリート 1007
アンド・コンパニー

㉓ 代 理 人 弁理士 高木 千嘉 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 分離した相により厚みを自己規制する光硬化性組成物を利用する立体像形成方法

2. 特許請求の範囲

1) (a) 光硬化性液体の層を形成させ、

(b) 活性放射線に露光することにより、光硬化性液体の層の少なくとも一部を光硬化させ、

(c) 活性放射線にさきに露光した層の上に、光硬化性液体の新たな層を導入し、そして

(d) 活性放射線に露光することにより、前記新たな液体の層の少なくとも一部を光硬化させる

工程からなり、ここで光硬化性液体組成物は、エチレン系不飽和モノマー、光開始剤、および潜在放射線偏向物質からなることを要するものとし、そして前記潜在放射線偏向物質は

組成物内において溶液として存在し、活性放射線の照射に付することにより組成物を光硬化させる時に分離した層に分かれ、前記分離した層は第1屈折率を有し前記光硬化性組成物の残りは第2屈折率を有し、しかも前記第1屈折率と第2屈折率との差の絶対値が0.01以上であることを特徴とする、前記光硬化性液体組成物の連続層から一体となった三次元物体を正確に造形する方法。

2) 工程(c)および(d)を連続して繰り返す請求項1記載の方法。

3) 分離層が気体である請求項2記載の方法。

4) 分離層が液体である請求項2記載の方法。

5) 分離層が固体である請求項2記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の分野]

本発明は光硬化による三次元物体の製造に関するし、特に照射により光硬化する間に分離する相

により光硬化の深さを自己規制することを特徴とする光硬化性材料を利用する方法に関する。

【発明の背景】

光硬化によって三次元モデルを製造する装置は種々提案されている。ヨーロッパ特許出願(1987年6月6日、Scitex Corporation, Ltd、出願番号250,121)にはこの技術分野に関する、Hull、Kodama、Herbertによるものとされる種々の方法を含む文献について良く要約されている。さらに1988年6月6日にFudimに特許された米国特許第4,752,498号にも背景が記載されている。

これらの方法は固化させようとしている領域あるいは体積を順次に照射することによって段階的に三次元物体の立体領域を形成することに関する。種々のマスキング技術の他に直接レーザ描画法、即ち光硬化性ポリマーを所望のパターンに従ってレーザ・ビームで照射し三次元モ

ることを示唆しているが、ベクトル走査の場合に露光を一定に保つための解答は示唆していない。ホトマスクを使用すると、時間、費用が過剰にかかるラスタ走査も以下に示す多くの理由のためにベクトル走査に比して望ましいものではない。即ち、ラスタ走査では

造形しようとしている物体が全体積のほんの小さな部分である場合でも全域を走査する必要がある、

たいていの場合に記憶すべきデータ量がかなり大きくなる、

記憶したデータの取り扱いが全体として難しい、

CADベースのベクトル・データをラスタ・データに変換する必要がある。

一方、ベクトル走査の場合には剛性物体の形状に対応する領域のみを走査すればよく、記憶すべきデータ量が少ないほどデータの取り扱いが

デルを一層ずつ重ねて行く方法も記載されている。

しかしながら、これらの方法はすべてベクトル走査の利点と露光を一定に保ち剛性の三次元物体の本体部を通じて各層上のすべての硬化部分の最終的な厚みを実質的に一定にする手段と組み合わせて利用する実用的な方法を認識していない。

さらに上記従来方法は方法、装置のパラメータを制御して実用的かつ有用に利用する特定の操作範囲内の重要な相互関係も認識していない。このような操作範囲としては光硬化性材料に依存する一定の露光レベルの範囲、光硬化の解像度および深さに依存する最大加速度でのビームの最短移動距離の範囲ならびに光硬化性組成物の感度に依存する最大ビーム強さの範囲がある。

例えばScitex特許では均一な露光を達成するためにホトマスクあるいはラスタ走査を使用す

容易になり「CADベース機の90%を超える機種がベクトル・データを発生し、利用している」

(Lasers & Optonics, 1989年1月号第8巻第1号56頁)。レーザ・ベクトル走査がこれまで広く利用されて来なかった主たる理由は、その利点もさることながら、レーザのような現在のたいていの活性線源のために利用できる偏向システムの光学部材、例えばミラーの慣性に関する問題が内包しているということにある。このような偏向システムは性質上電気機械式であるから、いかなるビーム速度を達成する際にもそれに伴う加速度には限界がある。速度の不均一性が避けられないので露光した光硬化性組成物には許容できない程の厚みのバラツキが生じる。特に高強度での露光が直前に行われていない層部分の場合には高いビーム速度を使用する必要があり、したがって加速時間を長くする必要があり、これがまた露光組成物の厚みが不均

一となる原因となる。低強度のレーザを使用する場合には立体物体の造形に過剰な時間がかかるので良い結果が得られない。さらに本発明について以下の説明で明らかにするような光硬化性組成物の少なくとも前述の深さと露光レベルとの関係が維持されない限りベクトル走査の有用性はさらに低下する。

立体像形成の分野における関連技術では組成物自体に関する限り非常に一般的な用語を除いて、特に配慮はなされていない。

即ち、通常使用される組成物には数多くの問題が存在し、その主なものとしては深さ方向へ光硬化が過剰になりそれに伴って幅方向への光硬化不十分となることである。この問題は剛性物体の片持ち部、または他の部分（基体の真上には存在しない部分）で特にひどくなる。

従って本発明の目的は光硬化の深さを自己規制するため光硬化の間に分離する相を利用する

ている。

〔発明の内容〕

本発明は光硬化による3次元物体の製造に関し、特に光硬化する間に分離する相により光硬化の深さを自己規制することを特徴とする光硬化性材料を利用する方法に関する。

本発明は以下のようにまとめられる。

- (a) 光硬化性液体の層を形成させ、
- (b) 活性放射線に露光することにより、光硬化性液体の層の少なくとも一部を光硬化させ、
- (c) 活性放射線にさきに露光した層の上に、光硬化性液体の新たな層を導入し、
- (d) 活性放射線に露光することにより、前記新たな液体の層の少なくとも一部を光硬化させる

段階からなり、ここで光硬化性液体組成物は、エチレン系不飽和モノマー、光開始剤、および潜在放射線偏向物質からなることを要するもの

ことにより上記の問題点を解決することにある。

当該技術の他の分野において相分離は硬化の間に観察されているが厚みを自己規制するためには使用されていない。

米国特許第3,701,748号(Kroegel)には成形のための加熱と加圧下で硬化しうる組成物中に溶解し得る熱可塑性ポリマーを含有する組成物が示されているが、光学的に不均一な硬化組成物を生成する。

英国特許第1,276,198号には米国特許第3,701,748号と同じような組成物が示されている。

米国特許第4,078,229号、同米国特許第4,288,861号および同米国特許第4,446,080号(Swainsonら)にはビームの交叉するところで物理的なまたは屈折率の不均一性を生成するための多重プロトン吸収のために2またはそれ以上のビームを使用するホログラフ技術が示され

とし、そして前記潜在放射線偏向物質は組成物内において溶液として存在し、活性放射線の照射に付することにより組成物を光硬化させる時に分離した層に分かれ、前記分離層は第1屈折率を有し前記光硬化性組成物の残りは第2屈折率を有し、しかも前記第1屈折率と第2屈折率との差の絶対値が0.01より大きいことを特徴とする、前記光硬化性液体組成物の連続層から、一体となった三次元物体を正確に造形する方法。

本発明の好ましい実施態様を実際に理解するために、以下図面の説明と共に詳細に説明する。

本発明は活性放射線、より好ましくはレーザにより与えられるようなビーム形態のものを使用して一層ずつ直接描画することにより三次元光硬化性立体物体を直接造形するための方法と組成物をその目的とするものである。本発明で利用される組成物は以下で詳しく議論するよ

うに層分離 (phase separation) により光硬化する深さについて自己規制するような特性を提供する。

前述のように、光硬化による三次元モデル製作システムは多く提案されている。ヨーロッパ特許出願第250,121号 (Scitex corp., Ltd., 1987年6月6日付) にはこの技術分野に関する報告について優れた総括がなされ、Hull, Kodama および Herbert による種々の試みが列挙されている。さらに米国特許第4,752,498号 (Fudim, 1988年6月21日付) にも背景が述べられている。

好ましい実施態様では本発明を実施するための装置をブロック図で第1図に図示した。

第1図中、活性放射線発生装置(10)好ましくは高出力レーザーを使用して一定の強度を有する活性放射線のビーム(12)を供給する。このビーム(12)を変調器(14)に通過させ、そこでその

ビーム(12)の速度もまた慣性および偏向装置(16)の電気機械的な特性により制限される。

モータ(24)および(26)それぞれによる2枚の鏡(20)および(22)の偏向は第2コンピュータ制御装置(34)で制御され、一方製作している立体物体の形状に対応する画像データは第1コンピュータ制御装置(30)中に記憶される。

第2コンピュータ制御装置(34)は変調装置(30)、偏向装置(16)および第1コンピュータ制御装置(30)と、それぞれ制御/フィードバックライン(50)、(54)および(58)を経由して接続されている。コンピュータ制御装置(30)中に記憶されている画像データはコンピュータ制御装置(34)に供給され、処理後モータ(24)および(26)を回転させ、それに応じて鏡(20)および(22)を動かしてビームが薄層(48)上の所定の位置に向かうように偏向させる。

鏡(20)と(22)の相互の動作に関する電気的

強度変調をすることが出来る。変調ビーム(12')は次いで2枚の鏡を組み合わせたベクトルスキャナーのような偏向装置(16)を通過し各鏡はそれぞれ異なつたモータ(24)および(26)により別々に駆動される。

モータ(24)により駆動されて鏡(20)が回転することによりビームはX方向に偏向され、一方鏡(22)の回転によりビームはY方向に偏向され、そしてX方向とY方向とは垂直の位置にある。即ち活性線照射ビーム(12')は制御可能に偏向されて容器(44)中にある表面(46)に存在する光硬化性組成物の所定の部分に向かう。ビームにより光硬化性組成物(40)の表面(46)に最も近い薄層(48)の最大層に等しい深さまで光硬化される。ビームの複合動作は好ましくはベクトル型動作であり、ビームはベクトル方式で動作する、または走査されると言われる。電気機械的な偏向装置(16)は慣性があるので薄層(48)上でのビ

フィードバックは偏向装置によりライン(54)を経由して第2コンピュータ制御装置(34)に与えられる。

光硬化性液体の連続層を導入しレーザーのような活性放射線に露光する方法は一般に2つの方法による。第1の方法では容器中に液体滴めが有り光硬化性液体を追加して導入する必要はない。このような場合可動テーブルまたは床板により液体を支える。まずテーブルまたは床板をその上に存在した光硬化性液体の部分だけ上昇させ、そしてテーブルまたは床板(41)の端部の周辺および/またはその下方の容器中に存在する液体の部分だけ上昇させる(例えばテーブルは液体が使用される時テーブルの下方に流れるように存在する)。

テーブルより上方の液層部分が露光され光硬化された後、テーブルは降下して光硬化性液体の他の層が前の層の上面に流れ込み、続いて新

たに塗布された液層上の所定の領域が露光される。必要ならば最終的三次元物体の形状により液体単層より大きな厚さを光硬化してもよい。テーブルまたは床板を降下させ露光する操作は三次元物体が形成するまで継続する。

第2の方法は可動テーブルまたは床板を使用する必要はないが、露光工程の後光硬化性液体の新たな量が容器中に導入され、前に露光されて光硬化した材料と光硬化性液体との両方を含む層上に新たな液体層を形成させるものである。液体を導入する方法には臨界的条件は存在しないが、むしろ連続した液体層を光硬化する能力の方にそれが存在する。

第1図では、最初に可動テーブル(41)は表面(46)から一定の短い距離で光硬化性組成物(40)の中に位置決めされ、そして薄層(48)は表面(46)とテーブル(41)との間におかれる。テーブルの位置決めは配置装置(42)によりなされるが、

第3およびその次の層を剛性物体が完成するまで製造する。

上記および以下の説明において、活性放射線は好ましくはビームの形態であり光として何度も引用されているものまたは他のものをも意味する。これは特に記載された実施例の観点において説明をより明確にするためになされる。従って本発明の思想と範囲を限定するとみなされないものとする。しかしながら好ましい活性放射線は紫外(UV)、可視および赤外(IR)光を含む光である。これらの3つの光の波長域の中では紫外線がさらに好ましい。

立体像形成のための光硬化性組成物の配合は所望とする効果と特徴を受け入れるために非常に重要であり、その走査はベクトル型、ラスタ型および他のいかなる型であるかを問わない。そして以下の説明においては特に断らない限りどの型の走査をも意味する。しかしながら、こ

その位置は次に第1のコンピュータ制御装置(30)によりその中に記憶されたデータに合うように制御される。剛性物体の形状の第1層に対応する画像データは第1コンピュータ制御装置(30)から第2コンピュータ制御装置(34)に供給され、そこで偏向装置(16)から得られたフィードバックデータとともに処理され、そしてそれを制御するための変調装置(14)に供給され、その結果ビームが薄層(48)の所定の位置にベクトル方式で動く場合でも露光は定常を維持する。

剛性物体の第1の層が仕上がった時には可動テーブル(41)は第1コンピュータ制御装置(30)からの指令によって配置装置(42)により所定の短い距離だけ降下される。第1コンピュータ装置(30)からの同様の指令に引き続き、層形成手段であるドクターナイフ(43)で表面(46)を平滑化の目的で掃引する。次に同様の操作で第2、

これらの異なった型のうちではベクトル型が好ましい。

立体像形成のための光硬化性組成物は少なくとも1種の光硬化性モノマーまたはオリゴマーおよび少なくとも1種の光開始剤を含有すべきである。本発明の目的にとってモノマーおよびオリゴマーと言う用語は実質的に同等であり、それらは交換可能に使用され得る。

単独でまたは他のモノマーと組み合わせて使用できる適当なモノマーとしてはヒープチルアクリレート、ヒープチルメタクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレートおよびメタクリレート、エチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレートおよびジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、ヘキサ

メチレングリコールジアクリレートおよびジメ
タクリレート、1,3-プロパンジオールジアク
リレートおよびジメタクリレート、デカメチレ
ングリコールジアクリレートおよびジメタクリ
レート、1,4-シクロヘキサジオールジアク
リレートおよびジメタクリレート、2,2-ジメ
チロールプロパンジアクリレートおよびジメタ
クリレート、グリセロールジアクリレートおよ
びジメタクリレート、トリプロピレングリコ
ールジアクリレートおよびジメタクリレート、グ
リセロールトリアクリレートおよびトリメタク
リレート、トリメチロールプロパントリアクリ
レートおよびトリメタクリレート、ペンタエリ
スリトールトリアクリレートおよびトリメタク
リレート、ポリオキシエチル化トリメチロール
プロパントリアクリレートおよびトリメタクリ
レートおよび米国特許第3,380,831号に開示さ
れたような同様の化合物、2,2-ジ(p-ヒド

チレングリコールジアクリレートおよびジメタ
クリレート、1,2,4-ブタントリオールトリア
クリレートおよびトリメタクリレート、2,2,4
-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジアク
リレートおよびジメタクリレート、1-フェニ
ルエチレン-1,2-ジメタクリレート、ジアリ
ルフマレート、スチレン、1,4-ベンゼンジオ
ールジメタクリレート、1,4-ジイソプロベニ
ルベンゼン、および1,3,5-トリイソプロベニ
ルベンゼンが挙げられる。

また有用なものとしては分子量が少なくとも
300であるエチレン系不飽和化合物例えばアル
キレンまたは炭素数2~15のアルキレングリコ
ールから製造したポリアルキレングリコールジ
アクリレートまたは1~10のエーテル結合のポ
リアルキレンエーテルグリコールおよび米国特
許第2,927,022号に開示されたもの、例えば特
に末端結合として存在する場合複数の付加重合

ロキシフェニル)-プロパンジアクリレート、
ペンタエリスリトールテトラアクリレートおよ
びテトラメタクリレート、2,2-ジ(p-ヒド
ロキシフェニル)-プロパンジメタクリレート、
トリエチレングリコールジアクリレート、ポリ
オキシエチル-2,2-ジ(p-ヒドロキシフェ
ニル)プロパンジメタクリレート、ビスフェノ
ール-Aのジ-(3-メタクリルオキシ-2-
ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノー
ル-Aのジ-(2-メタクリルオキシエチル)
エーテル、ビスフェノール-Aのジ-(3-ア
クリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エー
テル、ビスフェノール-Aのジ-(2-アクリ
ルオキシエチル)エーテル、1,4-ブタンジオ
ールのジ-(3-メタクリルオキシ-2-ヒド
ロキシプロピル)エーテル、トリエチレングリ
コールジメタクリレート、ポリオキシプロピル
トリメチロールプロパントリアクリレート、ブ

可能なエチレン系結合を有するものが上げられ
る。特に好ましいモノマーとしてはエトキシル
化トリメチロールプロパントリアクリレート、
エチル化ペンタエリスリトールトリアクリレ
ート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシ
ペンタアクリレートおよび1,10-デカンジオ
ールジメチルアクリレート、ビスフェノール-A
オリゴマーのジ-(3-アクリルオキシ-2-ヒ
ドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノール
-Aオリゴマーのジ-(3-メタアクリルオキ
シ-2-ヒドロキシアルキル)エーテル、ウレ
タンジアクリレートおよびメタクリレートおよ
びそのオリゴマー、コプロラクトンアクリレ
ートおよびメタクリレート、プロポキシ化ネオ
ペンチルグリコールジアクリレートおよびメ
タクリレート、およびその混合物が挙げられ
る。

本発明において、単独でまたは組み合わせて

使用される有用な光開始剤は米国特許第2,760,863号に示されており、ビスナルケトアルドニルアルコール例えばベンゾイン、ビパロイン；アクロインエーテル例えばベンゾインメチルおよびエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール； α -メチルベンゾイン α -アリルベンゾイン、 α -フェニルベンゾインを含む α -炭化水素-置換-芳香族アシロイン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェノールケトン、ジエトキシフェノールアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパノン-1が含まれる。

開始剤としては米国特許第2,850,445号、同第2,875,047号、同第3,097,096号、同第3,074,974号、同第3,097,097号および同第3,145,104号に開示されている光還元性染料および還元剤、並びにフェナジン、オキサジン、オキサジン、キノン群の染料、Michlerのケト

ラキノ、オクタメチルアントラキノ、1,4-ナフトキノ、9,10-フェナントラキノ、ベンズアントラセン-7,12-ジオン、2,3-ナフトセン-5,12-ジオン、2-メチル-1,4-ナフトキノ、1,4-ジメチル-アントラキノ、2,3-ジメチルアントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2,3-ジフェニルアントラキノ、レテネキノ、7,8,9,10-テトラヒドロナフトセン-5,12-ジオン、および1,2,3,4-テトラヒドロベンズアントラセン-7,12-ジオンが挙げられる。また、アルファアミノ芳香族ケトン、トリクロロメチル置換したシクロヘキサジエノンおよびトリアジンまたは塩素化アセトフェノン誘導体のようなハロゲン化合物、第三アミンの存在下でのチオキサントン、およびチタノセンがある。

光硬化の好ましいメカニズムはラジカル重合であるが光硬化の他のメカニズムの適用も本発

明、ベンゾフェノン、アクリルオキシベンゾフェノン、ロイコ染料を含む水素ドナーを有する2,4,5-トリフェニルイミダゾリルダイマーおよび米国特許第3,427,161号、同第3,479,185号および同第3,549,367号に開示されているようなその混合物を使用出来る。

また有用な光開始剤としては米国特許第4,162,162号に開示されているような増感剤である。前記の光開始剤または光開始剤系は光硬化性組成物の全重量の0.05~10重量%で存在する。

熱的に不活性であるが185℃以下で活性光線に露光すると遊離基を生成する適当な他の光開始剤系としては共役した炭素環系内に二つの環内炭素原子を有する化合物である置換されたまたは置換されていない多核キノン例えば9,10-アントラキノ、2-メチルアントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-ヒープチルアント

明の範囲内にある。前記の他のメカニズムとしてはカチオン重合、アニオン重合、縮合重合、付加重合、などが挙げられるがこれに制限されるわけではない。

光硬化性組成物がその本質的な特性を保持するかぎり他の成分も光硬化性組成物の中に存在させる事ができる。例えば顔料、染料、展開剤、熱阻害剤、中間層および一般には界面付着促進剤、例えばオルガノシリコンカップリング剤、分散剤、界面活性剤、可塑剤、被覆剤例えばポリエチレンオキッドなどが挙げられる。

本明細書において、光硬化性組成物と光硬化した組成物とは明確に区別されるべきである。前者は未だ照射されていないものを意味し、後者は照射されてすでに光硬化したものを意味する。

組成物が照射ビームに対して透過性である場合は光硬化する深さは光硬化した幅よりも相当

大きいこれは主に使用されるビーム例えばレーザーのビームなどが良好に平行にされ合焦されているからである。組成物中の環境中で照射に対して透明な不活性粒子状物質を添加すると一般に重合または光硬化に際し、収縮度が減少するというような一定の利点が認められ、そして単位体積当たり収縮される活性組成物の量が減じるため感光度しばしば増加する。

光硬化する深さが大きいという点は基体で支持されている領域内ならば非常に大きな問題という程ではない。これは深さが基体の表面上の液体層の厚みにより主に決定されるからである。しかしながら、液体の厚みが非常に大きな片持ちの支持されていない部分ではこれは重大な欠陥となる。それは光硬化される深さはもはや基体により制御または規制がなされないからである。実際にはこの点が普通の二次元像形成と立体即ち三次元像形成との間の差を最も顕著に示

す部分である。

従って支持されていない部分の表面上に第1層が形成した後でも依然として問題が存在する。これは光硬化した層が多くの場合においてビームに対して少なくとも半透明であり、第1層の下で光硬化がさらに継続して起こるからである。これは支持されていない第1の層に隣接するまたはその下の部分(この部分は通常照射の誘導される領域内にある)が非常に小さなエネルギー量でも光硬化を開始するために起こると考えられている。このエネルギーは多くの場合硬化はしているが依然としてビームに対して少なくとも半透明な多くの層を通過したビームの照射を連続的に走査することにより与えられる。

これは制御不可能な露光変動がある場合に、特に重要でありそのため厚みのバラツキおよび解像度の不良を引き起こす。従って厚みの制御が必要なのである。

重合の深さの制御が欠ける外にも解像度の概念に関してもう一つの問題がある。非常に限定された場合を除き一つの部分の解像度および公差はすべての次元で比較され得るべきであることが強く望まれている。一つの次元が高い解像度を有し他の次元は非常に劣った解像度を有しても大した意味をなさないのは、上記の希な場合を除き最終的な解像度が必然的に劣ったものとなるからである。透明な組成物の場合は深さ対幅の比率は高く、そして即ち幅方向の解像度は深さ方向の解像度よりも高くなる。実際のところ前記の解像度は寸法に対して逆比例し、従って深さ対幅の比率が例えば5である場合、他の因子が積極的な役割を果たさない時には幅の解像度は深さの解像度より5倍優れている。即ち、透明度の高い組成物は一般に望ましくないことになる。深さ：幅の比率の範囲は7：1～1：1が好ましく3：1～1：1がより好ま

しい。

透明度を減少させる即ち換言すれば光硬化性組成物の吸光度を増加させるという課題はむしろ簡単な仕事のように考えられ、そしてもし感度および他の重要なパラメータを考慮しなければその通りである。例えば組成物中に放射線吸収物質を添加すると幅に対して相当の悪影響を及ぼすことなく光硬化の深さが減少する。典型的な吸収物質としては染料または光開始剤それ自体である。組成物のモノマーおよびオリゴマーも程度は異なるが吸収物質として働く。しかしながら染料または他の吸収物質を使用すると、それらにより吸収された放射線の一部は光硬化を直接促進するためには利用されなくなる。それはほとんどが熱となり間接的には速度論的に光硬化を促進するがその効果はたいして顕著ではない。従って限定された環境例えばビームそれ自体が熱線であり、そして光硬化のメカニズ

ムも自体発熱的である場合の下でなければ必然的に感度損失が起こる。

本発明の目的は分散した粒子状固体物質、乳化石物質または気体状態の物質の分離した相を利用して光の屈折または反射または散乱またはこれらの任意の組み合わせ（以下放射線偏向と称する）を含む条件下で深さ／幅の関係を制御するものである。適当な条件により例えば放射線偏向物質と残りの光硬化性組成物との屈折率の実質的な差異を構成する。もし他のすべてを一定に保つならば放射線偏向物質の分離した相の含量が増加する程、幅が増加するが深さは犠牲となる。活性放射線は偏向物質により吸収されないが、まさしく偏向するので活性放射線の相当する損失は起こらず、それ故に感度の実質的な損失はない。

本発明は潜在放射線偏向物質を含有する組成物を利用するものである。潜在放射線偏向物質

の深さを自己規制する。この方法は組成物中で適当に分散された粒子を使用する場合に好ましい、というのはそれが必要とされる領域にその場所において (in situ) 放射線偏向物質を供給するからである。

分離した層は気体、液体、固体およびその混合物でも良い。

実施例 1 により良く示されるようにジアジド例えば 3,5-ビス-（ナフトキノンジアドールホニル）安息香酸（スイス ROHNER AGより入手）を潜在放射線偏向物質として使用して独立した窒素気泡の形態で分離した層を形成させ不透明性を高くし光硬化の深さを自己規制しても良い。

実施例 3 で示したように例えば Goodrich の HYCAR 1312X5（ブタジエン／アクリロニトリル、33% コポリマー、粘度 1000cP、50℃で）のような液体の潜在偏向物質を使用すると、最初光硬

とは光硬化性組成物の中で溶解性であるが光硬化する時に非相溶性により分離した相になるか、または独立して領域を形成する分離した層を生成するものである。これらの主要な領域は光硬化の深さより小さく光硬化する間に利用される放射線の波長の半分よりも大きい。領域の少なくとも 90% が光硬化する深さの半分より小さい直径を有するのが好ましく、さらに領域の少なくとも 90% が光硬化する深さの 10 分の 1 より小さい直径を有するのがより好ましい。さらに分離層は第 1 屈折率を有し光硬化した組成物は第 2 の屈折率を有し前記第 1 の屈折率と第 2 の屈折率との差の絶対値は 0.01 より大きい。この差は 0.02 より大きいのが好ましく 0.04 より大きいのがさらに好ましい。

光硬化段が起こるにつれて、分離した層が次第に形成し不透明度が次第に高くなり活性放射線の貫入の妨害が増加し、そして続いて光硬化

性組成物中で溶解性であり次に光硬化した組成物中で不溶性または非相溶性となりその結果不透明となりそして光硬化する深さを自己規制してもよい。

例えばポリステレンのような固体の潜在偏向物質を使用してもよく、これを実施例 5、7 および 8 に詳しく示した。

対照的に同じ組成物であるが潜伏偏向物質を含有しない組成物は実施例 2、4、6 および 9 に示したように光硬化する深さに関して自己規制する特性はない。

光硬化性組成物の実施例を以下に説明の目的のためのみに示すが本発明を限定したりその範囲を制限するものと解釈されないものとする。量 は重量グラムである。

実施例 1

以下の成分を混合した。

Plex 6696

98.5

ベンジルジメチルケタール 0.5

ジアジド 1

Plex6696はRoehm GmbH、(西独)より販売されている下記式で表わされているオリゴマーである。



(式中TMPTAはトリメチロールプロパントリアクリレートを表わし、Sはイオウを表わす)。オリゴマーの屈折率は $n = 1.489$ である。

ジアジドはROHNNER AG(スイス)からの3,5-ビス-(ナフトキノンジアジドスルホニル)安息香酸である。

この溶液は幾らかの不溶性物質(ジアジドの一部)を含有するが一般に透明である

蛍光ランプ(UV 360nm、300mJ/cm²)に露光すると多数の窒素気泡により一般に強い光散乱と光偏向を有する固体部分となる。これは光硬化する深さについて良好な規制特性があること

可塑化剤 SC (エステル混合物)* 30

Triton X 100(オクチルフェノールポリエーテルアルコール) 0.4

ベンジルジメチルケタール 1.6

HYCAR 1312X5 Goodrich 30
(ブタジエン/AN(33%)コポリマー、
粘度10000cP、50℃)

* 可塑化剤SCはトリエチレングリコールジカブレート(C6)およびジカブレート(C8)の混合物である。

このようにして製造した光硬化性組成物は透明であった。実施例1に記載のように露光すると液体が固体化して不透明体となる。これは光硬化する深さについて良好な規制特性があることを意味する。

実施例 4

下記の成分を混合した。

Celrad 3700(ジアクリレートから誘導したビス-フェノール-A) 50

エトキシ化TMPTA 20

を意味する。

この場合新たに形成した相は気体(窒素)である。

実施例 2

以下の成分を混合した。

Plex 6696 9.5

ベンジルジメチルケタール 0.5

このようにして製造した光硬化性組成物は透明であった。

蛍光ランプ(UV 360nm、300mJ/cm²)に露光すると透明な固体部分となった。これは光硬化する深さについて規制特性が劣っていることを意味する。

実施例 3

以下の成分を混合した。

Celrad 3700(ビス-フェノール-A-グリシジルエーテルジアクリレート) 50

エトキシ化TMPTA 20
 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{COCH}=\text{CH}_2$

可塑化剤 SC (エステル混合物) 30

Triton X 100 0.4

ベンジルジメチルケタール 1.6

このようにして製造した光硬化性組成物は透明であった。実施例1に記載のように露光すると液体が固体化してほんの僅かに不透明となる。これは実施例3の試料と比較して光硬化する深さについて規制特性が低いことを意味する。

実施例 5

下記の成分を混合した。

イソデシルアクリレート 80
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$

ベンジルジメチルケタール 1

ポリスチレン(分子量250,000) 20

このようにして製造した光硬化性組成物は透明であった。実施例1に記載のように露光すると液体が固体化して不透明体となる。これは光

硬化する深さについて良好な規制特性があることを意味する。

実施例 6

下記の成分を混合した。

イソデシルアクリレート 99
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$

ベンジルジメチルケタール 1

このようにして製造した光硬化性組成物は透明であった。実施例 1 に記載のように露光して液体が固体化した時も透明体であった。これは光硬化する深さについて規制特性が劣っていることを意味する。

実施例 7

下記の成分を混合した。

メチルメタクリレート 70

CIBA GEIGY CG 250369 4.17

ポリスチレン (分子量 250000) 30

CIBA GEIGY CG 250369 はモルホリノ置換基を

メチルメタクリレート 96

CIBA GEIGY CG 250369 4.17

このようにして製造した光硬化性組成物は透明であった。実施例 1 に記載のように露光して液体が固体化した時も透明であった。これは光硬化する深さについて規制特性が劣っていることを意味する。

以上本発明を詳細に説明したが本発明はさらに下記の実施例によりこれを要約して示すことができる。

1)(a) 光硬化性液体の層を形成させ、

(b) 活性放射線に露光することにより、光硬化性液体の層の少なくとも一部を光硬化させ、

(c) 活性放射線にさきに放射した層の上に、光硬化性液体の新たな層を導入し、そして

(d) 活性放射線に露光することにより、前記新たな液体の層の少なくとも一部を光硬化

有するアセトフェノン誘導体である。

このようにして製造した光硬化性組成物は透明であった。実施例 1 に記載のように露光すると液体が固体化して不透明体となる。これは光硬化する深さについて良好な規制特性があることを意味する。

実施例 8

下記の成分を混合した。

メチルメタクリレート 80

CIBA GEIGY CG 250369 4.17

ポリスチレン (分子量 250000) 20

このようにして製造した光硬化性組成物は透明であった。実施例 1 に記載のように露光すると液体が固体化して不透明体となった。これは光硬化する深さについて良好な規制特性があることを意味する。

実施例 9

下記の成分を混合した。

させる

工程からなり、ここで光硬化性液体組成物は、エチレン系不飽和モノマー、光開始剤、および潜在放射線偏向物質からなることを要するものとし、そして前記潜在放射線偏向物質は組成物内において溶液として存在し、活性放射線の照射に付することにより組成物を光硬化させる時に分離した層に分かれ、前記分離した層は第 1 屈折率を有し前記光硬化性組成物の残りは第 2 屈折率を有し、しかも前記第 1 屈折率と第 2 屈折率との差の絶対値が 0.01 以上であることを特徴とする、前記光硬化性液体組成物の連続層から一体となった三次元物体を正確に造形する方法。

2) 工程(c)および(d)を連続して繰り返す前項 1 記載の方法。

3) 活性放射線がビームの形態のものである前項 2 記載の方法。

- 4) 分離層が気体である前項2記載の方法。
- 5) 分離層が液体である前項2記載の方法。
- 6) 分離層が固体である前項2記載の方法。
- 7) ビームが光のビームである前項3記載の方法。

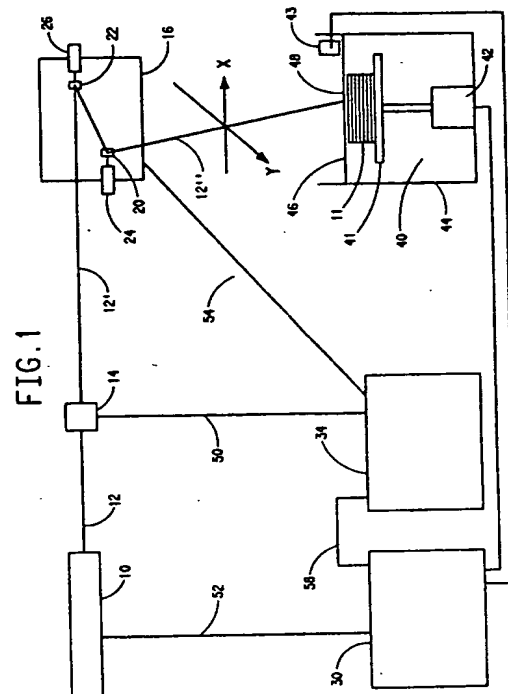
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法の好ましい実施態様を実施するために使用した装置のブロック図である。

特許出願人 イー・アイ・デュボン・ド・ネモ
アース・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 高 木 千 嘉

外2名



第1頁の続き

©Int. Cl. 9

識別記号

庁内整理番号

// B 29 C 35/08
B 29 K 105:24
C 08 L 33:06

8415-4F